

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
009427674

WPI Acc No: 1993-121190/199315

XRAM Acc No: C93-053798

Diamond deposition with varied film thickness - by coating ultrafine diamond particles over substrate and effecting gas phase growth using particles as nuclei

Patent Assignee: TOYOTA CENT RES & DEV LAB (TOYW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5058784	A	19930309	JP 91250399	A	19910902	199315 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91250399 A 19910902

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5058784	A		6 C30B-029/04	

Abstract (Basic): JP 5058784 A

Ultrafine particles of diamond with a dia. of 2 - 100 nm coat the surface of a substrate, and a gas phase growth of diamond is effected with the particles as the nuclei to form a diamond film over the substrate surface. The diamond particles may be spread over a specified domain of substrate surface for selective growth of diamond film. ADVANTAGE - Non-diamond deposits are suppressed and good adhesion is attained with more effective bonding surface area between the substrate and the diamond film. The film thickness can be selected over a wide range due to the fineness of nuclei.

In an example, cluster diamond particles with an average dia. of 5 nm were dispersed in ethanol ultrasonically (0.1 g/25 ml), a Si wafer with specular surface (15 x 15 mm²) was dipped in and then drawn up slowly. After drying the specular surface had been coated with diamond particles. Through thermal filament chemical vapour deposition, gas phase growth of diamond was effected over the dip coated surface to obtain about a 2.5 micron thick diamond film

Dwg.0/9

Title Terms: DIAMOND; DEPOSIT; VARY; FILM; THICK; COATING; ULTRAFINE; DIAMOND; PARTICLE; SUBSTRATE; EFFECT; GAS; PHASE; GROWTH; PARTICLE; NUCLEUS

Derwent Class: E36; L03

International Patent Class (Main): C30B-029/04

International Patent Class (Additional): C30B-025/18

File Segment: CPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04067084

METHOD FOR DEPOSITING DIAMOND

PUB. NO.: 05-058784 [JP 5058784 A]

PUBLISHED: March 09, 1993 (19930309)

INVENTOR(s): HIGUCHI KAZUO

NODA MASAHARU

APPLICANT(s): TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC [000360] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 03-250399 [JP 91250399]

FILED: September 02, 1991 (19910902)

INTL CLASS: [5] C30B-029/04; C30B-025/18

JAPIO CLASS: 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY -- Processing Operations); 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds)

JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA); R007 (ULTRASONIC WAVES)

JOURNAL: Section: C, Section No. 1082, Vol. 17, No. 367, Pg. 111, July 12, 1993 (19930712)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a diamond film containing no non-diamondlike carbon and high adhesion to the substrate and to deposit a diamond film so that a certain pattern is formed.

CONSTITUTION: Hyperfine diamond particles of 2-100nm particle diameter close to the critical nucleus diameter of diamond crystals are stuck to the surface of a substrate and filmlike diamond is deposited by vapor phase synthesis with the diamond particles as crystal nuclei. When the hyperfine diamond particles are stuck to a specified region of the surface of the substrate, a formed diamond film has a certain pattern.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-58784

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	29/04	Q 7821-4G		
	25/18	9040-4G		
	29/04	G 7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-250399

(22)出願日 平成3年(1991)9月2日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 樋口 和夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 野田 正治

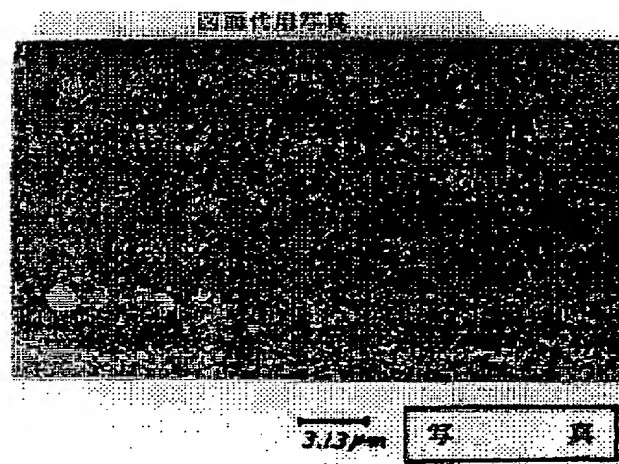
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1株式会社豊田中央研究所内

(54)【発明の名称】 ダイヤモンドの析出方法

(57)【要約】

【目的】 非ダイヤモンド質を含まず、基体への密着性の高いダイヤモンド膜を得る。又、一定の模様等を形成するようにダイヤモンド膜を析出させる。

【構成】 ダイヤモンド結晶の臨界核径に近い2~100nmの粒径のダイヤモンド超微粒子を基体表面に付着させた後、これを結晶核として気相合成法で膜状ダイヤモンドを析出させる。又、前記ダイヤモンド超微粒子を基体表面の特定の領域に付着させることにより、生成したダイヤモンド膜が一定の模様等を形成するように設定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体表面に粒径2～100nmのダイヤモンド超微粒子を付着させた後、該基体表面に気相合成法により前記ダイヤモンド超微粒子を結晶核とする膜状ダイヤモンドを形成させることを特徴とするダイヤモンドの析出方法。

【請求項2】 基体表面の特定の領域に粒径2～100nmのダイヤモンド超微粒子を付着させた後、気相合成法により前記特定の領域にのみ前記ダイヤモンド超微粒子を結晶核とする膜状ダイヤモンドを選択的に形成させることを特徴とするダイヤモンドの析出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダイヤモンドの析出方法に関し、より詳しくは、基体表面に均一で良質な膜状ダイヤモンドを析出させ、更には一定の模様、パターンあるいは線図を表すダイヤモンド膜を析出させるためのダイヤモンドの析出方法に関する。

【0002】 このようなダイヤモンド膜を有する基体は、切削工具や耐磨耗工具、低摩擦材料等の機械部品を始め、スピーカー等の音響材料、X線窓材等の光学材料、ヒートシンクやIC基板、半導体等の電子材料、耐薬品性に優れた化学工業材料等に用いられる。

【0003】

【従来の技術】 ダイヤモンド膜の気相合成においては、基体表面に安定な核生成サイトを作るか、ダイヤモンドがエピタキシャル成長可能な基体を用いる必要がある。例えば特開平2-14897号公報に記載の膜状ダイヤモンドの製造方法の発明では、基体表面にダイヤモンド微粒子層を設け、その上にダイヤモンドを成長させている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記の従来技術では、ダイヤモンド微粒子層を構成するダイヤモンド微粒子は0.1～10μmの範囲にあることが必要であるとしている。その理由は必ずしも明らかではないが、0.1μm程度以下の粒径の粒状ダイヤモンドを入手、調製することが困難であったこと、及び0.1μm程度の径がダイヤモンドのいわゆる臨界核径であると考えていたことによるものと思われる。

【0005】 しかし、このような相対的に粒径の大きなダイヤモンド微粒子を結晶成長の核として用いる場合、必然的にダイヤモンドの膜厚が大きくなり、生成する膜厚の自由度が低い。又、ダイヤモンド微粒子間にやや大きな隙間が残るため、この隙間に非ダイヤモンド成分を生成し易く、密着性の弱いダイヤモンド膜となりがちである。更に、結晶核の粒径が大きいため、生成するダイヤモンド膜の表面も粗い。

【0006】 一方、基体上にダイヤモンド膜を生成するに当たり、その用途によっては、一定の模様、パターン

あるいは線図を表すように膜を生成したいという要求もある。しかし従来、例えば特開平2-18392号公報に記載されたように、一旦無模様生成した面一のダイヤモンド膜をエッチング方法によって模様付けするという効率の悪い方法しか見られなかった。

【0007】 そこで本発明者は、上記従来技術の問題点を検討した結果、ダイヤモンドの臨界核径が5nm以下であるという最近の知見、最新の技術を用いてこのようなオーダーの粒揃いのダイヤモンド超微粒子を調製可能であること等の点から、本発明を完成した。

【0008】

【課題を解決するための手段】

（第一発明の構成） 上記の課題を解決するための第一の手段は、基体表面に粒径2～100nmのダイヤモンド超微粒子を付着させた後、該基体表面に気相合成法により前記ダイヤモンド超微粒子を結晶核とする膜状ダイヤモンドを形成させるダイヤモンドの析出方法である（以下、本願の第一発明という。）。

【0009】 上記第一発明において、基体表面に付着させるダイヤモンド超微粒子は膜状ダイヤモンド析出の核（種結晶）となるものである。ダイヤモンド超微粒子の粒径は、上記のように2～100nm、好ましくは3～10nmのものである。粒径が上記の範囲を超えて過少であるとダイヤモンドの臨界核として機能せず、又、上記の範囲を超えて過大であると前記従来技術の如き問題を伴う。

【0010】 上記の範囲に含まれるダイヤモンド超微粒子は、天然又は人工のダイヤモンドを粉碎、分級したり、衝撃法で合成、分級して調製することができる。

【0011】 ダイヤモンド超微粒子を基体表面に付着させるに当たっては、その粉末を乾燥したまま基体表面に分布させて押圧力を印加したり、ダイヤモンド超微粒子を含む高速ガスを基体に当てたり、あるいはダイヤモンド超微粒子粉末の流動床中に基体を置いたりして、基体表面にダイヤモンド超微粒子を埋め込む方法がある。

【0012】 又、ダイヤモンド超微粒子を溶媒に分散させて基体表面に付着させる方法もある。この場合、溶媒としては水、フロン、ヘキサンやベンゼン等の炭化水素、メタノールやエタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類等、揮発性ないしは蒸気圧が高く、好ましくは蒸気圧が常温で 10^{-2} Torr以上の無機溶媒又は有機溶媒を用いる。溶媒にダイヤモンド超微粒子の粉末を分散させる際には、ダイヤモンド析出反応条件時に分解、除去できないしは残存してもダイヤモンドの膜質に影響を及ぼさないような無機、有機の界面活性剤や、酢酸、塩酸、アンモニア等のpH調節剤を添加しても良い。

【0013】 溶媒に分散させたダイヤモンド超微粒子を基体表面へ塗布するに当たっては、該溶液を基体にディップコーティングあるいはスピンコーティングする方

法、スプレー塗布する方法、刷毛等に含浸させて塗布する方法等がある。ダイヤモンド超微粒子の基体表面における分布密度は特に限定しない。分散溶液の濃度、粘度及び塗布方法、塗布時の基体温度、塗布の回数等の条件により分布密度を調整できる。

【0014】基体としては、ダイヤモンド成膜条件下で固体の状態を保つものであれば良く、特段の限定はない。

【0015】代表的な基体としては、Si, SiC, WC, Si₃N₄, BN, SiO₂, Al₂O₃等の半金属、炭化物、窒化物、酸化物系のセラミックスや、W, Ta, Mo, Cu等の金属が挙げられる。

【0016】基体表面にダイヤモンドを析出させるに当たっては、熱フィラメントCVD法その他、マイクロ波プラズマCVD法、RFプラズマCVD法、DCプラズマCVD法等の非平衡プラズマCVD法、DCプラズマジェット法、RF熱プラズマCVD法等の熱プラズマCVD法、燃焼炎法等、公知の各種の気相合成法を用いることができる。

【0017】気相合成に用いる原料ガスについても特段の限定はなく、メタン等の炭化水素や一酸化炭素、アルコール、ケトン等の含酸素炭化水素と水素、酸素等の混合ガス系を用いることができる。

【0018】（第二発明の構成）上記の課題を解決するための第二の手段は、基体表面の特定の領域に粒径2～100nmのダイヤモンド超微粒子を付着させた後、気相合成法により前記特定の領域にのみ前記ダイヤモンド超微粒子を結晶核とする膜状ダイヤモンドを選択的に形成させるダイヤモンドの析出方法である（以下、本願の第二発明という。）。

【0019】第二発明において、基体表面の特定の領域にダイヤモンド超微粒子を付着させる方法として、予め基体表面の特定領域以外の部分をマスクングしたり、ダイヤモンド超微粒子粉末の分散液をスクリーン印刷あるいは刷毛による塗布で特定の領域にのみ塗着したり、又は型版等を用いた転写法によることができる。

【0020】第二発明におけるその他の点の構成は、前記第一発明の構成について説明した処と同様である。

【0021】

【作用】

（第一発明の作用）基体表面に付着させるダイヤモンド超微粒子は、ダイヤモンドの臨界核径以下のものではないので、結晶核としてダイヤモンドを析出させ得る。又、従来のダイヤモンド微粒子に比べ相対的に微小なので、大きな隙間を残さないように超微粒子を密に分布して付着させることができるため、非ダイヤモンド質の析出を抑えることができる。

【0022】（第二発明の作用）ダイヤモンド超微粒子を付着させた基体表面の特定の領域には気相合成法により膜状ダイヤモンドが析出するが、基体表面のその他の

領域には結晶生成サイトがないため、膜状ダイヤモンドが析出しない。このため、ダイヤモンド超微粒子を付着させた領域の模様、パターンあるいは線図に従って、基体表面に膜状ダイヤモンドが特定の模様、パターンあるいは線図を表すように生成する。

【0023】

【効果】

（第一発明の効果）第一発明においては、非ダイヤモンド質の析出を抑えることができ、しかもこのためにダイヤモンド膜と基体との接着面積も大きくなるため、ダイヤモンド膜の密着性が高い。又、結晶核としてのダイヤモンド超微粒子の粒径が小さいため、生成するダイヤモンド膜の膜厚の自由度が大きい。

【0024】（第二発明の効果）第二発明においては、任意に特定の模様、パターンあるいは線図を表すダイヤモンド膜を効率的に生成させることができる。

【0025】

【実施例】

（実施例1）衝撃法で合成した平均粒径5nmのダイヤモンド超微粒子粉末（クラスターダイヤモンド）0.1gをエタノール25cc中にいれ、超音波洗浄機にて超音波を印加して粉末をアルコール中に分散させた。次いで、この分散媒液中に15×15mm²の表面未処理（鏡面状）のSi基板を浸してゆっくりと引き上げ、アルコールを蒸発させることによって、Si表面にダイヤモンド超微粒子粉末を均一にディップコーティングした。

【0026】そして上記の基板を熱フィラメントCVD反応容器内にいれ、メタンと水素を原料にして2時間の成膜を行った。成膜条件は圧力50 Torr、フィラメント温度2100°C、基板温度800°C、メタン流量2sccm、水素流量200sccmであった。この結果、基板全面に約1μmのダイヤモンド粒子からなる均一組織の多結晶ダイヤモンド膜が約2.5μmの膜厚で析出した。

【0027】上記ダイヤモンド膜のラマン分光の結果、図1のように、1333cm⁻¹のみに鋭いピークを示していることから、析出した膜はグラファイトやダイヤモンドライクカーボン等の非ダイヤモンド成分を含まない良質のダイヤモンド膜であることが判明した。

【0028】この膜の表面粗さはR_{MAX} = 0.2μmで、平滑であった。この基板をフッ酸と硝酸の混合溶液で溶解除去し、ダイヤモンド膜の裏側よりSEMによってダイヤモンドの核発生密度を数えた処、1cm²当たり約8×10⁸個であった。このSEM写真を図2に示す。又、本例におけるダイヤモンド膜生成の状況を図3に模式的に示す。即ち、基板1に付着させたダイヤモンド超微粒子2を結晶核として、凹凸の少ない膜状ダイヤモンド3が生成し、非ダイヤモンド質は殆ど生成しない。

【0029】（比較例1）実施例1で用いたSi基板をそのまま、即ちダイヤモンド超微粒子粉末を付着させることなく用い、実施例1と同じ条件でダイヤモンド膜の析出を試みた。その結果、ダイヤモンドは成膜せず、粒径 $2\sim 3\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子が点在して析出した。この時の核発生密度は 2×10^5 個/cm²と極めて低かった。この結果を図4に示す。

【0030】（比較例2）実施例1で用いたSi基板に粒度分布が $5\sim 10\mu\text{m}$ の天然ダイヤモンド粒子を実施例1と同様にして付着させ、且つダイヤモンド成膜を試みた。但し、ダイヤモンド分散液中のダイヤモンド粒子の数密度が実施例1より低いいため、ダイヤモンド粉末5gをエタノール25cc中に分散させた。

【0031】本例においては、ダイヤモンド析出反応後、ダイヤモンドが成膜している部分もあるが、多くはアイランド状ないしは独立粒子であった。膜状部分の厚さは $6\sim 25\mu\text{m}$ であり、表面粗さは $R_{\text{MAX}} = 13\mu\text{m}$ と凹凸が激しかった。膜状部分のラマン分光によれば、 1333cm^{-1} のダイヤモンドのピーク以外に、 1550cm^{-1} 付近のブロードなダイヤモンドライクカーボンのピークと 1600cm^{-1} 付近及び 1350cm^{-1} 付近の微弱なグラッシーカーボンのピークが認められ、非ダイヤモンド成分を多く含む膜であることが判明した。このラマン分光結果を図5に示す。又、本例におけるダイヤモンド膜生成の状況を図6に模式的に示す。即ち、基板1に付着させた相対的に大径のダイヤモンド微粒子4を結晶核として、凹凸の大きい膜状ダイヤモンド5が生成し、基板1と膜状ダイヤモンド5との間には非ダイヤモンド質6が生成している。

【0032】（比較例3） $0.5\mu\text{m}$ 程度以下の径のダイヤモンド微粒子からなる天然ダイヤモンド粉末を用い、比較例2と同じ要領でダイヤモンド成膜を試みた。その結果、基板表面の80%がダイヤモンド膜で覆われた。膜の厚さは $3\sim 5\mu\text{m}$ であり、表面粗さは $R_{\text{MAX}} = 1.0\mu\text{m}$ であった。膜の厚い部分のラマン分光によれば、 1333cm^{-1} のダイヤモンドのピーク以外に、 1550cm^{-1} 付近のブロードなダイヤモンドライクカーボンのピークが認められ、非ダイヤモンド成分を多く含む膜であることが判明した。このラマン分光結果を図7に示す。

【0033】（実施例2）成膜時間を8時間とした以外には実施例1と全て同じ要領で、実施例2を行った。その結果、基板の全面に厚さ $10\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜が均一に析出し、そのラマン分光の結果、非ダイヤモンド成分を含まない良質のダイヤモンド膜であることが判明した。

【0034】上記のダイヤモンド膜析出基板を2つに劈開し、基板と膜との界面をSEMで観察したが、図8に示すように、ダイヤモンド膜が基板から剥離している様子はなかった。この密着状態は、従来技術のうちダイヤ

モンド膜の密着状態が特に良いといわれる、傷つけ処理後の基板に生成させたダイヤモンド膜と同程度又はそれ以上であることが分かった。ダイヤモンド膜の組織は非常に緻密であった。

【0035】（比較例4）粒径分布 $5\sim 10\mu\text{m}$ の天然ダイヤモンド粉末を用い、実施例2と同じ操作を行った。その結果、基板のほぼ全体が $8\sim 18\mu\text{m}$ の膜厚のダイヤモンド膜で覆われた。ダイヤモンド膜のラマン分光の結果は比較例2と同様であり、ダイヤモンド以外にダイヤモンドライクカーボンと若干のグラッシーカーボンが含まれていた。

【0036】又、ダイヤモンド析出時に膜中に入る応力のため、膜の約50%が基板から剥離しており、基板との密着性の低いことが分かった。剥離した膜についての裏側（基板側）のSEM写真（図9）から、あらかじめダイヤモンドを高密度で塗布してあった部分ではその粒子間や基板と粒子の間にダイヤモンドがまわり込んで析出しておらず、多くの空隙の存在や非ダイヤモンドの析出が確認された。

【0037】（比較例5） $0.5\mu\text{m}$ 程度以下の径のダイヤモンド微粒子からなる天然ダイヤモンド粉末を用い、実施例2と同じ操作を行った。その結果、基板全体が $10\sim 12\mu\text{m}$ の膜厚のダイヤモンド膜で覆われた。ダイヤモンド膜のラマン分光の結果は比較例3と同様であり、ダイヤモンド以外に若干のダイヤモンドライクカーボンが含まれていた。

【0038】上記のダイヤモンド膜析出基板を2つに劈開し、基板と膜との界面をSEMで観察したが、ダイヤモンド膜が基板から剥離している部分が多く観察され、実施例2に比べて膜の密着性が低いことが判明した。又、あらかじめ塗布したダイヤモンド粉末の粒子間には多くの隙間が観察された。

【0039】（実施例3）実施例1と同じにダイヤモンド超微粒子粉末をSi基板に塗布した後、マイクロ波プラズマCVD法を用いてダイヤモンド膜を析出させた。析出条件は圧力30Torr、基板温度700°C、メタン流量1sccm、水素流量200sccm、マイクロ波出力600Wであった。

【0040】そして15時間の成膜で厚さ $10\mu\text{m}$ の均一なダイヤモンド膜が析出した。表面粗さは $R_{\text{MAX}} = 0.8\mu\text{m}$ であり、ラマン分光の結果は実施例1と同じで、非ダイヤモンド成分を含まない良質のダイヤモンド膜であることが判明した。膜の密着性も良好であった。

【0041】（実施例4）実施例1と同じダイヤモンド超微粒子粉末をMo基板に塗布した後、高周波誘導熱プラズマCVD法を用いてダイヤモンド膜を析出させた。析出条件は高周波出力40kW、圧力60Torr、基板温度950°C、メタン流量1slm、水素流量15slm、アルゴン流量60slmであった。

【0042】本例において、10分の成膜で厚さ 15μ

mの均一なダイヤモンド膜が析出した。ダイヤモンド膜の表面粗さは $R_{MAX} = 1.3 \mu m$ であり、ラマン分光の結果は実施例1と同じで、非ダイヤモンド成分を含まない良質のダイヤモンド膜であることが判明した。

【0043】（実施例5）実施例1と同じダイヤモンド超微粒子粉末を直径6mmφのWC焼結体基板の上に塗布した後、熱フィラメントCVD法によって実施例1と同一条件で10時間ダイヤモンド膜を析出させた。WC焼結体基板は8wt%のCoを含んでおり、このCoがダイヤモンド析出の阻害及び膜の密着性の低下をもたらすため、WC焼結体基板の表面を塩酸と過酸化水素水の混合溶液によって、Coの選択エッチング処理をあらかじめ施しておいた。

【0044】析出したダイヤモンド膜の厚さは約 $1.3 \mu m$ で、ラマン分光の結果、良質のダイヤモンド膜であることが分かった。この膜に、先端径0.2mm、頂角 120° のダイヤモンド圧子を荷重を変化させながら圧入し、膜の剥離状況を見ることで密着性評価を行った。その結果、荷重45kgまででは膜の剥離も破壊もなく、60kgでは圧痕での膜の破壊はあったが、圧痕の周りでの膜の剥離はなかった。この結果、傷つけ処理後の基板に生成させたダイヤモンド膜と同程度の密着性があることが分かった。

【0045】（比較例6）WC焼結体基板の表面に0.5 μm 程度以下の径のダイヤモンド微粒子からなる天然ダイヤモンド粉末を塗布した後、実施例4と同じ操作で $1.3 \mu m$ のダイヤモンド膜を成膜した。ラマン分光の結果は比較例3と同じであった。この膜について実施例5と同様に膜の密着性を評価した。その結果、荷重15kgで圧痕付近の膜は剥離し、荷重30kgでは膜の破壊とともに圧痕の周りの膜の剥離も著しかった。

【0046】（実施例6）ダイヤモンド超微粒子粉末0.5gをエタノール5ccに分散させた懸濁液を用意

した。一方、所定形状の型面を有する型版を用意し、この型版の型面に前記懸濁液を塗布した後、この型版をSi基板に押しつけ、ダイヤモンド超微粒子粉末を基板表面に転写した。この基板表面に実施例1と同じ条件でダイヤモンドを析出させた処、上記転写領域にのみダイヤモンドが析出し、型面の形状と同じ模様のダイヤモンド膜を生成した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のダイヤモンド膜のラマン分光の結果を示す。

【図2】実施例1のダイヤモンド膜の結晶構造を示すSEM写真である。

【図3】実施例1のダイヤモンド膜の生成状況を模式的に示す図である。

【図4】比較例1のダイヤモンド膜の結晶構造を示すSEM写真である。

【図5】比較例2のダイヤモンド膜のラマン分光の結果を示す。

【図6】比較例2のダイヤモンド膜の生成状況を模式的に示す図である。

【図7】比較例3のダイヤモンド膜のラマン分光の結果を示す。

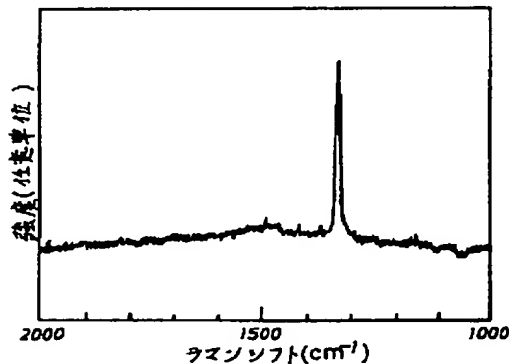
【図8】実施例2のダイヤモンド膜の結晶構造を示すSEM写真である。

【図9】比較例4のダイヤモンド膜の結晶構造を示すSEM写真である。

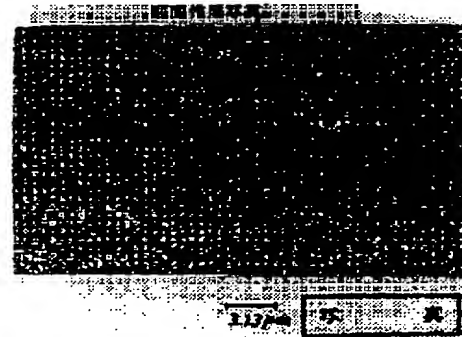
【符号の説明】

- 1・・・基板
- 2・・・ダイヤモンド超微粒子
- 3・・・膜状ダイヤモンド
- 4・・・ダイヤモンド微粒子
- 5・・・膜状ダイヤモンド
- 6・・・非ダイヤモンド質

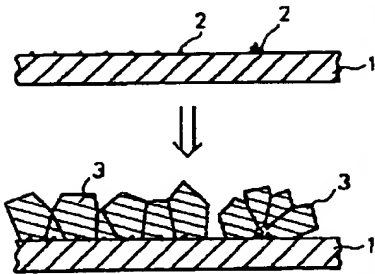
【図1】



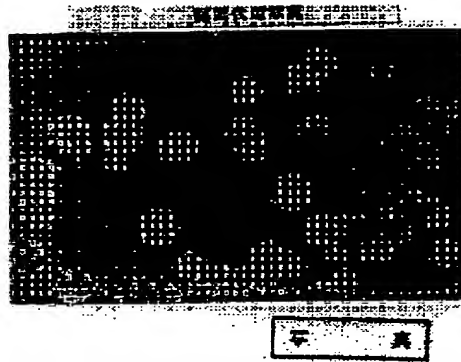
【図2】



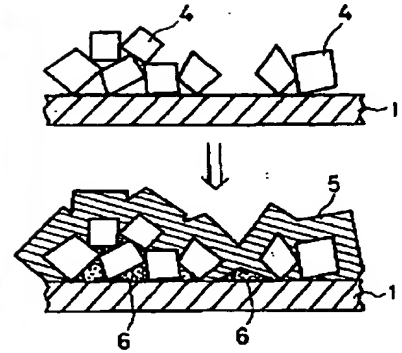
【図3】



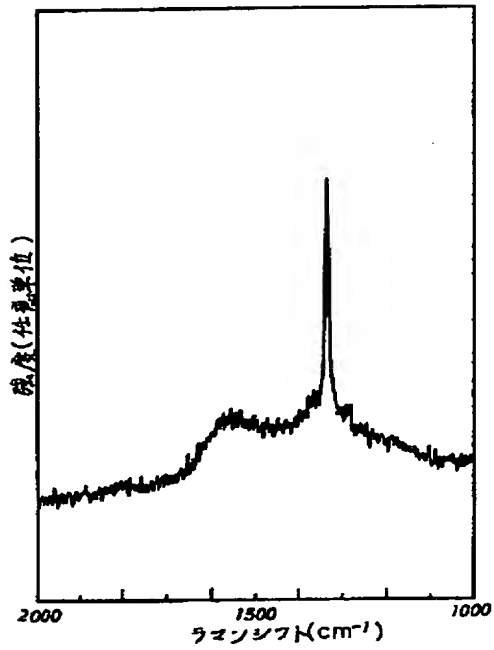
【図4】



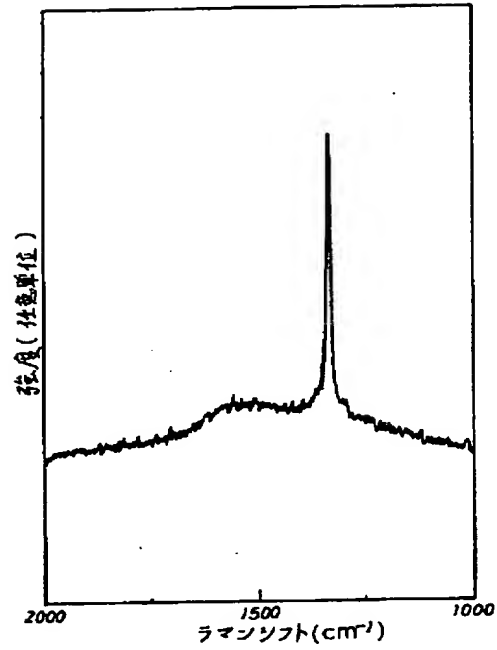
【図6】



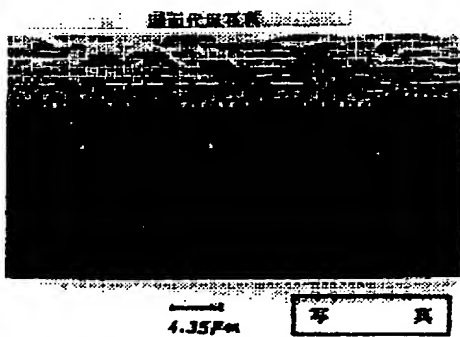
【図5】



【図7】



【図8】



【図9】

